

PATENT
Customer No. 22,852
Attorney Docket No. 07057.0053-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Hiseo KATO) Group Art Unit: Not Assigned
)
Application No.: Not Assigned) Examiner: Not Assigned
)
Filed: September 26, 2003)
)
For: FUEL CELL ELECTROCATALYST)
AND METHOD OF PRODUCING)
THE SAME)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

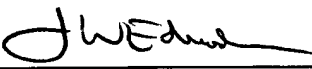
Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicant hereby claims the benefit of the filing date of Japanese Patent Application Number 2002-292428, filed October 4, 2002, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicant's claim for priority, a certified copy of the priority application is filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: September 26, 2003

By: 
James W. Edmondson
Reg. No. 33,871

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

1300 I Street, NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年10月 4日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-292428

[ST.10/C]:

[JP2002-292428]

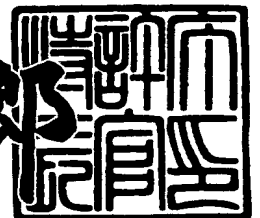
出 願 人
Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社

2003年 6月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3044649

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000012935

【提出日】 平成14年10月 4日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 4/88
H01M 8/02

【発明の名称】 燃料電池用電極触媒及びその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 加藤 久雄

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代表者】 齋藤 明彦

【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電極触媒及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 担体と、該担体に担持された P t - R u 合金をもつ触媒層とを有する燃料電池用電極触媒であって、

該触媒層は酸素含有量が 4 . 4 質量 % 以下であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

【請求項 2】 担体と、該担体に担持された P t - R u 合金をもつ触媒層とを有する燃料電池用電極触媒であって、

前記触媒層を構成する原子の最表面の 1 層に存在する酸素含有量の値が 1 4 . 1 % 以下であることを特徴とする燃料電池用電極触媒。

【請求項 3】 P t 及び R u を含む合金からなる触媒層を担体に担持する担持工程と、

該触媒層の酸素含有量を調節する酸素含有量調節工程と、を有することを特徴とする燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項 4】 前記酸素含有量調節工程は、前記酸素含有量を前記触媒層を基準にして 4 . 4 質量 % 以下に調節する工程である請求項 3 に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項 5】 前記酸素含有量調節工程は、該触媒層から酸素を除去する工程である請求項 3 又は 4 に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項 6】 前記担持工程は、前記触媒層を加熱する加熱工程をもち、前記酸素含有量調節工程は、該加熱工程において該触媒層を非酸化雰囲気状態に保持する工程である請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項 7】 前記酸素含有量調節工程における前記非酸化雰囲気状態は、前記触媒層の表面に非酸化性物質を吸着させた状態である請求項 6 に記載の燃料電池用電極触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用電極触媒及びその製造方法に関し、特に耐一酸化炭素被毒性（耐CO被毒性）に優れた燃料電池用電極触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池（PEFC）は、出力密度が高く、低温で作動し、有害物質を含む排気ガスをほとんど出さないので、従来の内燃機関に代わる輸送手段のエネルギー源として注目されている。

【0003】

PEFCは、固体高分子電解質膜の一方の面にアノードを、もう一方の面にカソードを接合して構成され、たとえば、アノードには燃料としての水素、カソードには酸化剤としての酸素を供給して、アノードで燃料をプロトンに酸化し、カソードで酸素を水に還元して発電する。アノード、カソード共にカーボン等の担体上にPt等の貴金属を担持した微粉末からなる燃料電池用電極触媒が用いられている。

【0004】

PEFCで用いられる水素はガソリン、メタン、メタノール等を改質して得ることが現実的である。改質反応では水素と共に一酸化炭素（CO）が発生する。このCOによって触媒が劣化（CO被毒）し、PEFCの発電電圧が低下する。しかしながら、改質で得られた水素からCOを完全に除去することは非常に困難である。

【0005】

ある程度のCO残存に対しても悪影響を受け難い耐CO被毒性に優れた触媒として、Pt-Ru合金を用いることが提案されている。Pt-Ru合金を担持した燃料電池用電極触媒の製造方法としては、Pt及びRuの陽イオンを含む溶液にカーボン粉末等の担体を接触させて、陽イオンを担体に吸着させた後に、還元雰囲気下でその担体を加熱して、陽イオンを還元することでPt-Ru合金をもつ触媒層を担体上に担持した燃料電池用電極触媒を製造できる。例えば、水素ガス等の還元気流中で金属Pt及びRuを順に還元して触媒を製造する方法が開示

されている（特許文献1）。

【0006】

従来から、Pt-Ru合金を用いた触媒についても更に耐CO被毒性を向上する目的で種々検討されている。例えばPt及びRuの適正な組み合わせについて開示している（特許文献2）。また、種々のPtを含む陽イオンとRuを含む陽イオンとの組み合わせを試すことによって、少量のPt-Ru合金担持量で、高い耐CO被毒性能を有する高性能な触媒の製造方法が開示されている（特許文献3）。

【0007】

【特許文献1】

特開平9-153366号公報

【特許文献2】

特開2000-12043号公報

【特許文献3】

特開2001-283867号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のPt-Ru合金を用いた触媒の性能は充分ではなく、更なる性能の向上が求められた。特に、ガス改質型燃料電池のアノード触媒として用いる場合に、COに対する耐被毒性を更に向上する必要がある。

【0009】

従って本発明の目的は、COに対し優れた耐被毒性を有する燃料電池用電極触媒及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する目的で本発明者は鋭意研究を行った結果、耐CO被毒性とPt-Ru合金中に含まれる酸素の量との関係に着目した。これはPt-Ru合金は酸素との親和性が高く、一度、酸化状態となると、PEFCの運転条件下では金属状態に還元することは困難なことが推測できるからである。Pt及びRu

が酸化状態となると、その電子状態が変化して触媒の性質にも影響すると考えられる。つまり、電子状態が変化することでCOとの親和性が変化することが考えられる。

【0011】

そこで燃料電池用電極触媒中の酸素含有量が触媒活性に与える影響を検討した結果、「実施例」欄で説明するように、酸素の含有量が4.4質量%以下であると耐CO被毒性が向上することを見出した。従来、Pt-Ru合金における酸素含有量が耐CO被毒性に与える影響について、考慮されたことはなかった。

【0012】

以上の知見に基づき本発明者は、担体と、該担体に担持されたPt-Ru合金をもつ触媒層とを有する燃料電池用電極触媒であって、該触媒層は酸素含有量が4.4質量%以下であることを特徴とする燃料電池用電極触媒を発明した（請求項1）。

【0013】

そして、上記課題を解決する本発明の燃料電池用電極触媒は、担体と、該担体に担持されたPt-Ru合金をもつ触媒層とを有する燃料電池用電極触媒であって、前記触媒層を構成する原子の最表面の1層に存在する酸素含有量の値が14.1%以下であることを特徴とする（請求項2）。

【0014】

上記課題を解決する本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法は、Pt及びRuを含む合金からなる触媒層を担体に担持する担持工程と、該触媒層の酸素含有量を調節する酸素含有量調節工程と、を有することを特徴とする（請求項3）。

【0015】

つまり、Pt-Ru合金をもつ触媒層について酸素含有量を適正な値に調節することで、耐CO被毒性に優れた燃料電池用電極触媒を得ることができる。具体的に好ましい酸素含有量としては前記触媒層を基準にして4.4質量%以下である（請求項4）。

【0016】

酸素含有量を調節する方法としては、担体に触媒層を担持した後に、その触媒

層から酸素を除去することが好ましい。つまり、前記酸素含有量調節工程は、該触媒層から酸素を除去する工程であることが好ましい（請求項5）。つまり、一度、Pt-Ru合金が酸化状態になった後でも、酸素を除去することで耐CO被毒性の高い燃料電池用電極触媒とすることができる。

【0017】

更にPt-Ru合金は検討の結果、酸素との接触のような酸化雰囲気下で加熱を行うことで酸化されることが判明した。特に室温以上の加熱条件下で酸素と接触させることで、触媒の耐CO被毒性に影響を与える酸化反応の進行が認められた。ここで、前記担持工程は、前記Pt-Ruを担持した燃料電池用電極触媒を加熱する加熱工程をもつことがある。例えば、担体に担持した触媒層を金属に還元したり、Pt-Ruを担持した燃料電池用電極触媒を乾燥したりする場合である。その場合には、前記酸素含有量調節工程としては、その加熱工程においてPt-Ruを担持した燃料電池用電極触媒を非酸化雰囲気状態に保持する工程とすることが好ましい（請求項6）。つまり、Pt-Ru合金が酸化されやすい条件下ではPt-Ruを担持した燃料電池用電極触媒を非酸化状態に保持することで、Pt-Ru合金の酸化を防止している。

【0018】

この酸素含有量調節工程における非酸化雰囲気状態としては、触媒層の表面に非酸化性物質を吸着させた状態とすることができる（請求項7）。一時的に非酸化性物質によりPt-Ru合金の表面を保護することで、Pt-Ru合金の酸化を防止して耐CO被毒性を向上させている。

【0019】

また、加熱工程をもつ場合の酸素含有量調節工程は、少なくとも触媒層の温度が室温以上の場合に、触媒層を非酸化雰囲気状態で保持する工程とすることが好ましい。少なくともPt-Ru合金が酸化されやすい条件において（触媒層の温度が室温（30℃）以上）Pt-Ru合金を非酸化状態に保持することで耐CO被毒性が向上できる。

【0020】

【発明の実施の形態】

(燃料電池用電極触媒)

本発明の燃料電池用電極触媒は、担体と、その担体上に担持されたPt-Ru合金をもつ触媒層とを有する。

【0021】

担体は特に限定しないがカーボンブラック、アセチレンブラック等のカーボン粉末、炭素繊維等の炭素材料のように、耐酸化還元性に優れた導電性材料からなることが好ましい。担体の形状も特に限定しないが表面積を増大するために粒子径の小さい粉末状、径の小さい繊維状とすることが好ましい。担体の粒子径としても特に限定されるものではないが、0.01～10 μ m程度が比表面積向上と粒子間の凝集防止の両立の観点から好ましい。

【0022】

触媒層はPt-Ru合金をもつことができる。更にPt及びRu以外の金属元素、例えばPd、Os、Ir、Rh、AgやAu等の貴金属、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、W等の卑金属を含むこともできる。また、Pt-Ru合金のみからなる触媒層でもよい。PtとRuとの比は特に限定しないが原子数比で90:10～30:70程度、特に40:60程度とすることが好ましい。原子数比をこの範囲内に制御することでPtの結晶粒子にRuが固溶した結晶構造となり、Ptの活性を生かしつつ、耐CO被毒性を向上できる。

【0023】

触媒層はPt-Ru合金からなる微粒子を含むことが触媒層を構成する貴金属の利用効率の観点から好ましい。微粒子の粒子径としては凝集を抑制するために2～5nm程度以下とすることが好ましい。この範囲とすると、絶対的なPt-Ru合金の担持量（密度）が得られ、かつ比表面積を大きくでき触媒層を構成する貴金属の利用効率が向上する。

【0024】

担体と触媒層との比は特に限定しない。例えば、担体：触媒層を質量比で40:60程度とすることができ、担体上に触媒層を担持する方法としては特に限定しない。例えば触媒層を構成する金属元素イオンを含む溶液に担体を浸漬した

後に金属元素イオンを還元して触媒層を形成する方法や、担体上に触媒層を構成する金属元素を物理的に担持する（PVD等）等の方法がある。前者の方法について後に詳しく説明する。

【 0 0 2 5 】

そして、本発明の燃料電池用電極触媒は酸素の含有量が4.4質量%以下である。更に好ましくは酸素の含有量が4.2質量%以下である。酸素の含有量は触媒層の質量を基準として制御される。酸素の含有量は一般的にON系元素分析と称される方法で測定できる。具体的には燃料電池用電極触媒をヘリウムガス中で加熱してPt-Ru合金が溶融したときに発生するガス中の酸素含有ガス量を定量する。酸素の定量は酸素に対応する波長の赤外吸収量から行う（窒素は熱伝導分析で行う）。対照試料として触媒層を担持していない担体（例えば、触媒層を除去した担体）についても同様に酸素含有量を測定して触媒層に含まれる酸素の量を導出する。

【 0 0 2 6 】

本発明の燃料電池用電極触媒はナフィオン等の固体高分子電解質中に分散した後に燃料電池のアノード、カソードの電極として用いることができる。特にCO混入のおそれが高いアノードの電極に適用することが好ましい。また、この燃料電池用電極触媒は燃料電池の電極に適用するまで非酸化雰囲気中に保持することにより、酸素の導入を阻止することで、より高い耐CO被毒性を保つことができる。したがって、ガソリン改質、メタノール改質によって製造した水素を燃料に用いても十分な発電電圧を発揮できる燃料電池を提供できる。

【 0 0 2 7 】

（燃料電池用電極触媒の製造方法）

本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法は担持工程と酸素量調節工程とをもつ。担持工程は担体に触媒層を担持する工程である。酸素量調節工程は担体に担持された触媒層の酸素含有量を調節する工程である。ここで、担体及び触媒層は前述の燃料電池用電極触媒におけるものと同様であり説明は省略する。

【 0 0 2 8 】

（担持工程）

担持工程は、担体に触媒層を担持できる方法であれば特に限定しない。例えば、①触媒層を構成する元素（Pt、Ru等）のイオンを含有する溶液に担体を接触させて、担体にそれらの元素のイオンを吸着させた後に、そのイオンが吸着した担体を還元雰囲気下に保持して担体に吸着したイオンをPt、Ru等の元の金属に還元して、触媒層とする方法、②それら元素のイオンを含有する溶液に担体を浸漬し、その溶液中で元素のイオンを還元することで担体に直接、触媒層を担持させる方法、③触媒層を構成する金属元素を物理的方法により、そのまま、担体に担持させる方法等がある。

【 0 0 2 9 】

具体的に①の方法は触媒層を構成する金属元素の陽イオンを担体に含浸させる含浸工程と、担体に含浸した金属元素の陽イオンを還元することで金属からなる触媒層を形成する還元工程とをもつ。含浸工程は、陽イオンを含む溶液に担体を浸漬した後に、浸漬した溶液の溶媒を乾固する蒸発乾固法及び溶液中の陽イオンの担体への吸着が平衡状態となるまで担体に吸着させる平衡吸着法や、陽イオンを含む溶液を担体に直接噴霧・乾燥するスプレー法等が採用できる。還元工程は、陽イオンを吸着させた担体に対して、水素ガス等の還元性をもつガスに接触させて陽イオンを金属に還元する。この場合に陽イオンを金属に還元している還元反応は、担体を加熱する加熱工程をもつことで効率的に進行する。具体的には陽イオンを含浸させた担体を乾燥してから、300～800℃程度で、1～10時間程度の条件で、水素気相還元する（水素をフローさせた環状炉内等で焼成することにより陽イオンを金属に還元でき、担体に触媒活性をもつ合金からなる触媒層を担持させることができる。

【 0 0 3 0 】

具体的に②の方法は触媒層を構成する金属元素の陽イオンを含む溶液に担体を浸漬した後に、その陽イオンを還元することで金属微粒子を担体上に析出させて担持させる方法である。陽イオンを還元する方法としては還元剤を添加する化学的方法や、溶液の加熱等により還元する物理的方法及び両者を組み合わせる方法等がある。

【 0 0 3 1 】

また、還元剤を混合する前に金属元素の陽イオンを含む溶液に水を混合して Pt、Ru 等の酸化物微粒子を析出させることが好ましい。例えば Pt 前駆体（Pt 陽イオンを含む溶液）としてヘキサヒドロキソ Pt 硝酸溶液を用いた場合に、水を加えることで硝酸が加水分解されて Pt 酸化物のコロイド粒子が生成して、微小な粒子が形成される。また、水に加えて（または水に代えて）硝酸、酢酸等の酸や、アルコール、アセトン、クロロホルム等の有機溶媒を加えることで、カーボン粉末等の担体の分散性を向上させたり生成する金属酸化物微粒子の粒子径を制御することができ好ましい。

【 0 0 3 2 】

還元剤としては特に限定されず、通常の還元剤を通常の量で用いることができる。たとえば、水素化ホウ素ナトリウム等の水素化物、水素、非金属のイオン又は酸（ギ酸（ソーダ）等）、エタノール等のアルコール、低級酸化物および低級酸素塩、ヒドラジン、ホルムアルデヒド等のアルデヒドである。また、これらのうち、アルコール、ギ酸、ヒドラジン等は還元剤として加えた後にさらに加熱することで Pt、Ru 等の酸化物の還元を迅速に遂行できる。このようにして両金属を担持した担体を、ろ過、乾燥等する。迅速に乾燥するために加熱工程をもつことがある。

【 0 0 3 3 】

①及び②の方法で用いる陽イオンを含む溶液を例示する。触媒層を構成する金属元素のうち、Pt 及び Ru の陽イオンを含む溶液を例示すると、ヘキサヒドロキソ Pt 硝酸溶液、ジニトロジアミノ Pt 硝酸溶液、ヘキサヒドロキソ Pt 硝酸溶液、2 価 Pt アンミン溶液、4 価 Pt アンミン溶液等の Pt アンミン溶液、硝酸 Pt 溶液等の Pt 前駆体溶液が、Ru 前駆体（Ru 陽イオンを含む溶液）としての塩化 Ru 溶液、硝酸 Ru 溶液等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

これらの Pt 前駆体溶液、Ru 前駆体溶液を目的の Pt / Ru 比となるように適正比で混合した溶液中に担体を浸漬する。担体は前述の燃料電池用電極触媒で説明した物と同様である。

【 0 0 3 5 】

更に、必要に応じて、このようにして担体に担持した両金属を加熱して合金化する加熱工程をもつことで触媒層を形成することができる。合金化における加熱工程は、特に限定されるものではなく、通常合金化に用いられる方法で行えばよい。例えば、得られたPtとRuとを担持した担体を、非酸化性雰囲気下（還元ガス（例えば、 H_2 ）雰囲気、不活性雰囲気等）、 $300\sim 800^{\circ}C$ 程度の温度で1～10時間程度保持すればよい。このような熱処理を施すことにより、担体に担持されたPt及びRuは合金化し触媒層を形成する。

【0036】

（酸素量調節工程）

酸素量調節工程は担体に担持された触媒層の酸素含有量を調節する工程である。具体的には触媒層の酸素含有量を触媒層を基準にして、4.4質量%以下に調節することが好ましい。更には酸素の含有量を4.2質量%以下に調節することが好ましい。

【0037】

具体的に触媒層の酸素含有量を調節する方法としては特に限定しない。例えば、触媒層から酸素を除去する方法が挙げられる。酸素を除去する方法としては触媒層を担持した担体を水素、液相の還元剤（非金属のイオン又は酸（ギ酸（ソーダ）等）、エタノール等のアルコール、低級酸化物及び低級酸素塩、ヒドラジン、ホルムアルデヒド等のアルデヒド等）等の還元剤と共に加熱する等の操作によって反応させる方法が採用できる。また、電気化学的方法によって触媒層を還元させて酸素を除去する方法が採用できる。

【0038】

そして、前述の担持工程が加熱工程を有する場合には、酸素含有量調節工程として触媒層を非酸化雰囲気状態に保持する方法がある。例えば、触媒層を担持した担体について加熱して合金化を調節する場合では加熱中は勿論、加熱後の冷却する場合にあっても非酸化雰囲気状態に保持する。

【0039】

特に、加熱工程において触媒層が室温（ $30^{\circ}C$ ）以上に加熱されている場合に触媒層を非酸化雰囲気状態に保持することで触媒層の酸素含有量の上昇を抑制で

き、結果として触媒層の酸素含有量を低く調節できる。更に「非酸化雰囲気状態」は「還元雰囲気状態」とすることが好ましい。

【0040】

触媒層を非酸化雰囲気状態に保持する方法としては窒素、アルゴン等の非反応性ガス中に触媒層を保持する方法、触媒層の表面に H_2O 、 CO 等の酸素よりも触媒表面との親和性が高く且つ容易に除去できる非酸化性物質を吸着させる方法等がある。

【0041】

ここで、触媒層は、触媒層の温度に係わらず燃料電池に適用するまで非酸化雰囲気状態に保持することが好ましい。触媒層の酸素含有量は低い方が好ましいので、少しでも酸化が進行することを防止することが好ましい。

【0042】

〔触媒層がもつPt-Ru合金からなる微粒子の粒径と、許容される酸素含有量との関係について〕

①：本発明において、触媒層の耐CO被毒性能は、触媒層がもつPt-Ru合金からなる微粒子の表面状態、すなわち微粒子表面の酸素含有量に依存する。つまり、微粒子表面に存在する原子に対する酸素含有量が所定値以下であると、耐CO被毒性能が向上する。耐CO被毒性能は、微粒子内部の酸素含有量にはあまり依存しない。この所定値については後述する。

【0043】

②：ここで、Pt-Ru合金はPtとRuとが固溶化しているので、合金の結晶内部には酸素原子は存在し難い。従って、Pt-Ru合金において酸素原子は合金の結晶内部よりも、結晶表面に集中して存在する。すなわち、触媒層がもつPt-Ru合金からなる微粒子に含まれる酸素原子は、微粒子の表面に集中して存在する。

【0044】

③：従って、①及び②より、微粒子の粒子径によって触媒層は酸素含有量の適正範囲は変化する。つまり、単位質量あたりの表面積は微粒子の粒子径が小さくなるに従い大きくなるので、微粒子の粒子径が小さくなるにつれて、微粒子体積

に対する酸素含有量も相対的に大きくなる。

【 0 0 4 5 】

④：ここで、酸素原子は Pt-Ru 合金からなる微粒子の内部にはほとんど存在できないことを利用して、Pt-Ru 合金からなる微粒子全体に対する許容される酸素含有量が、微粒子の粒子径により変化する関係を算出できる。この方法によると、粒子全体として酸素量を分析することで、燃料電池用電極触媒が本発明の範囲に含まれるか否かを簡易に判断できる。

【 0 0 4 6 】

具体的には Pt-Ru 合金からなる微粒子の最表面の 1 層に許容される酸素含有量の値に基づき、粒子全体に対して許容される酸素含有量の値を計算する。微粒子の最表面の 1 層に許容される酸素含有量の値は、微粒子の最表面の 1 層の微粒子全体に対する存在割合と、粒子径 3.5 nm であるときの実施例の試験結果（全体に対して許容される酸素含有量の値は 4.4 % 以下である）に基づき算出できる。その値は粒子径によって変化する。以下に、Pt-Ru 合金からなる微粒子の形状を半球に近似した場合⑤及び立方体に近似した場合⑥についてそれぞれ説明する。

【 0 0 4 7 】

⑤：Pt-Ru 合金からなる微粒子の形状を半球に近似した場合

実施例の結果から Pt-Ru 合金からなる微粒子の粒子径が 3.5 nm である場合には、微粒子全体を基準として、酸素含有量を 4.4 % 以下とすることが好ましいことが分かっている。

【 0 0 4 8 】

そこで、Pt-Ru 合金からなる微粒子の粒子径が 3.5 nm である場合に、最表面の 1 層に存在する原子の全体に対する存在割合（最表面の 1 層に存在する原子数／全体の原子数）を計算すると、31.2 %（Pt：Ru の存在比が 1：1 の場合、隣接する原子間距離の平均値 2.73 Å）～32 %（Pt：Ru の存在比が 1：0 の場合、隣接する原子間距離 2.8 Å）と計算できる。

【 0 0 4 9 】

この値に基づいて、内部の Pt-Ru 合金を除き、最表面の 1 層を基準として

許容される酸素含有量の値を計算すると、 $4.4\% \div (31.2\% \sim 32\%) \times 100\% = 14.1\%$ (Pt : Ru の存在比が 1 : 1 の場合) $\sim 13.8\%$ (Pt : Ru の存在比が 1 : 0 の場合) となる。

【 0 0 5 0 】

従って、Pt - Ru 合金からなる微粒子の粒子径に応じた最表面の 1 層に存在する原子の数及び存在割合を求め、その最表面の 1 層に存在する原子中に許容される酸素含有量の最大値 $14.1\% \sim 13.8\%$ を導入することで、その粒子径における許容される酸素含有量の値を計算できる。すなわち、(許容される酸素含有量) $= (14.1\% \sim 13.8\%) \times (\text{微粒子の最表面の 1 層に存在する原子の存在割合}(\%)) \div 100\%$ である。

【 0 0 5 1 】

最表面の 1 層に存在する原子の存在比を求める方法を以下に例示する。まず、微粒子全体の体積 V を求める ($V = 4\pi D^3/6$ 、 D : 粒子径)。体積 V を 1 原子当たりの平均体積 v ($v = 4\pi L^3/3$ 、 L : 隣接する原子間の平均距離) で割ることで微粒子中の原子数 N を計算できる。

【 0 0 5 2 】

そして、微粒子の気相に接する表面積 S_T を求める ($S_T = \pi D^2/2$)。表面積 S_T を 1 原子当たりの平均表面積 a ($a = \pi L^2/4$) で割ると、微粒子 1 個当たりの気相に接する原子数 N_S が計算できる。

【 0 0 5 3 】

気相に接する原子 (すなわち最表面の 1 層に存在する原子) 数 N_S を全体の原子数 N で割ることで最表面の 1 層に存在する原子の存在比が計算できる。

【 0 0 5 4 】

⑥ : Pt - Ru 合金からなる微粒子の形状を立方体に近似した場合

実施例の結果から Pt - Ru 合金からなる微粒子の粒子径が 3.5 nm である場合には、微粒子全体を基準として、酸素含有量を 4.4% 以下とすることが好ましいことが分かっている。

【 0 0 5 5 】

従って、Pt - Ru 合金からなる微粒子の粒子径が 3.5 nm である場合に、

最表面の1層に存在する原子の全体に対する存在割合（最表面の1層に存在する原子数／全体の原子数）を計算すると、34.3%（Pt：Ruの存在比が1：1の場合、隣接する原子間距離の平均値2.73 Å）～35.1%（Pt：Ruの存在比が1：0の場合、隣接する原子間距離2.8 Å）と計算できる。

【0056】

この値に基づいて、内部のPt-Ru合金を除き、最表面の1層を基準として許容される酸素含有量の値を計算すると、 $4.4 \div (34.3\% \sim 35.1\%) \times 100\% = 12.8\% \sim 12.5\%$ （Pt：Ruの存在比が1：1の場合）～12.5%（Pt：Ruの存在比が1：0の場合）となる。

【0057】

従って、Pt-Ru合金からなる微粒子の粒子径に応じた最表面の1層に存在する原子の数及び存在割合を求め、その最表面の1層に存在する原子中に許容される酸素含有量の最大値12.8%～12.5%を導入することで、その粒子径における許容される酸素含有量の値を計算できる。すなわち、（許容される酸素含有量）＝（12.8%～12.5%）×（微粒子の最表面の1層に存在する原子の存在割合（%））÷100%である。

【0058】

最表面の1層に存在する原子の存在比を求める方法を以下に例示する。まず、微粒子全体の体積Vを求める（ $V = D^3$ 、D：粒子径）。体積Vを1原子当たりの平均体積v（ $v = L^3$ 、L：隣接する原子間の平均距離）で割ることで微粒子中の原子数Nを計算できる。

【0059】

そして、微粒子の気相に接する原子数 N_S を求める（ $N_S = 5(D/L)^2 - 8D/L + 4$ ：立方体の5つの面に存在する原子の総数）。

【0060】

気相に接する原子（すなわち最表面の1層に存在する原子）数 N_S を全体の原子数Nで割ることで最表面の1層に存在する原子の存在比が計算できる。

【0061】

⑦：⑤及び⑥から、微粒子表面に存在する原子に対する酸素含有量として許容

される所定値としては14.1%が挙げられ、好ましくは13.8%、より好ましくは12.8%、更に好ましくは12.5%である。本実施形態では微粒子の最表面の1層に存在する原子を基準として酸素含有量が所定値以下であると、耐CO被毒性能が向上する。微粒子表面に存在する原子に対する酸素含有量の値はXPS、XMA、SIMS等により測定できる。

【0062】

⑧：⑤及び⑥に基づき、許容される酸素含有量の値と、Pt-Ru合金からなる微粒子の粒子径の値との関係を計算した結果を図1に示す。図1におけるA（実線）は半球で近似した場合（⑤）であり、B（破線）は立方体で近似した場合（⑥）である。A及びBで表された曲線の下側が許容される酸素含有量の範囲を示している。

【0063】

粒子径が3.5nmである本実施例のPt-Ru合金からなる微粒子において、触媒層（この場合はPt-Ru合金のみ）の許容される酸素含有量が4.4%以下であるのに対して、粒子径が小さくなるにつれて触媒層に許容される酸素含有量の値も変化する。

【0064】

【実施例】

〔試料の調製〕

（実施例1）

担体としてのカーボンブラックにPt-Ru合金からなる触媒層を図2に示す方法で担持し、燃料電池用電極触媒を調製し、実施例1の試験試料とした。以下、具体的に説明する。

【0065】

担体としてのカーボンブラック粉末100gを水10L中に投入した（S1）。その後、白金として2～3質量%含有するPtアンミン（ヘキサヒドロキシ白金硝酸）水溶液を白金78.6g相当量添加した（S2）。この混合液を2時間還流した（S3）後、所定のRu薬液を添加した（S4）。Ru薬液としては、Ruとして5～6質量%含有する塩化Ru水溶液をRu59.6g相当量添加し

た。

【0066】

5質量%の水酸化ナトリウム溶液で溶液のpHを7以上に調節した(S5)後に、再度、混合液を2時間還流した(S6)。その後、混合液中の沈殿物に対して、ろ過、洗浄、乾燥を行った後に、粉碎することで、触媒粉末を得た(S7)。その後、非酸化雰囲気状態としての真空雰囲気中100℃で4時間乾燥処理を行った(S8)。乾燥処理後、得られた触媒粉末を空气中に曝した。

【0067】

その後、水素雰囲気中600℃で4時間熱処理してPt及びRuを還元しPt-Ru合金からなる触媒層を担体上に担持した(S9)。その後、不活性雰囲気下で室温まで徐冷・乾燥した後、粉碎することで、燃料電池用電極触媒とした(S10)。Pt及びRuは調製した触媒全体の質量に対して40質量%担持していた。なお、S1～S9までが本発明における担持工程に該当し、S10が本発明における酸素含有量調節工程に該当する。その後、真空雰囲気中100℃で4時間熱処理を行った。

【0068】

この担体に担持された触媒層を構成する微粒子の合金相をCu α 線を用いてX線回折装置で同定したところ、(111)、(200)、(220)のPt α 固溶相のピークを検出した。又(220)面のピークより半値幅を求めて粒子径を算出したところ粒子径は3.5nmであった。

【0069】

(実施例2)

S4において添加するRu薬液としてRhとして5～6質量%含有する硝酸ニトロシルRu水溶液をRh59.6g相当量用いた以外は実施例1と同様の操作により触媒を調製し実施例2の試験試料とした。

【0070】

(実施例3)

S8の乾燥処理後、S9の熱処理前に空气中に曝さず、非酸化雰囲気下に保持したこと以外は実施例1と同様の操作により触媒を調製し実施例3の試験試料とし

た。

【 0 0 7 1 】

(実施例 4)

S 8 の乾燥処理後、S 9 の熱処理前に空気に曝さず、非酸化雰囲気下に保持したこと以外は実施例 2 と同様の操作により触媒を調製し実施例 4 の試験試料とした。

【 0 0 7 2 】

(比較例 1)

S 1 0 における徐冷・乾燥を空気の存在下で行った以外は実施例 1 と同様の操作により触媒を調製し比較例 1 の試験試料とした。

【 0 0 7 3 】

(比較例 2)

S 1 0 における徐冷・乾燥を空気の存在下で行った以外は実施例 2 と同様の操作により触媒を調製し比較例 2 の試験試料とした。

【 0 0 7 4 】

(比較例 3)

S 1 0 における徐冷・乾燥を空気の存在下で行った以外は実施例 3 と同様の操作により触媒を調製し比較例 3 の試験試料とした。

【 0 0 7 5 】

(比較例 4)

S 1 0 における徐冷・乾燥を空気の存在下で行った以外は実施例 4 と同様の操作により触媒を調製し比較例 4 の試験試料とした。

【 0 0 7 6 】

〔酸素含有量の測定〕

・ O N 系元素分析

各実施例及び比較例の試験試料について O N 系元素分析を行った。分析は堀場製作所社製酸素窒素分析計 (E M G A 6 5 0) を用いて行った。具体的には各試験試料を H e 中で加熱して P t - R u 担持カーボン触媒粉末が溶融したときに発生するガスに対して、酸素に対応する波長の赤外吸収量を測定して酸素量を算出

した。対照試料として試験試料に用いたカーボンブラックについても同様に真空乾燥及び空气中乾燥を行い、それぞれ酸素含有量を測定して（真空乾燥：3.75%、空气中乾燥：4%）、各試験試料の酸素含有量から減ずることで、触媒層に含まれる酸素の量を導出した。結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

	酸素含有量(質量%)	純水素比(%)
実施例1	4.05	81.5
比較例1	4.40	67.3
実施例2	3.87	82.4
比較例2	4.52	67.1
実施例3	4.40	80.2
比較例3	4.75	62.5
実施例4	4.12	78.0
比較例4	4.50	67.0

【0078】

$$(\text{酸素含有量}) = (M - N) / \{ (M - N) + K \} \times 100 (\%)$$

K：Pt-Ru担持カーボン触媒粉末1g中に含まれるPt-Ru量、M：Pt-Ru担持カーボン触媒粉末1g中に含まれる酸素量（ON計分析値）、N：Pt-Ru担持カーボン触媒粉末1gに含まれる担体（カーボン）中に含まれるPt-Ru量（ON計でカーボンのみを分析した値）

・XPS

各試験試料について、表面の電子状態をXPSにより測定した。結果を図3に示す。

【0079】

・TPD (Temperature Programmed Desorption)

実施例1及び比較例1の試験試料についてTPD分析を行った。温度の変動範囲は100～500℃とした。結果を図4に示す。

【0080】

〔耐CO被毒性の測定〕

各試験試料を燃料電池用電極触媒として用いた燃料電池セルを作成した。燃料

電池セルは電解質膜（N a f i o n 1 1 2 : デュポン社製）をアノード極とカソード極とで挟持し、さらに 2 枚のセパレータで両面を挟持したものである。アノード極及びカソード極はそれぞれの試験試料を電解質溶液（N a f i o n 1 1 2 : デュポン社製）に分散したペーストをテフロン（登録商標）製シートに、Pt 量が 0.2 mg/cm^2 となるように、塗布・乾燥し、上記電解質膜に熱転写することにより燃料電池セルを作成した。この乾燥時には真空雰囲気下で行い、触媒層の酸化を防止した。セパレータは樹脂製のセパレータ枠に収められ、燃料ガスおよび空気が効率よく電極表面に供給されるようになっている。ちなみに、電極の面積は、 13 cm^2 ($36 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$) とした。

【0081】

上記燃料電池を、燃料ガス（アノード）に水素ガス、反応ガス（カソード）に酸素を用いて発電させた。発電条件は、電池温度を 80°C （燃料側加湿器の温度 85°C 、空気側加湿器の温度 70°C ）に保ち、燃料ガスは、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力下、 0.5 L/分 で流し、空気は、 $0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力下、 1.0 L/分 の流量で流した。負荷としては燃料電池から流れる電流が 0.5 A となるように調節した。

【0082】

燃料ガス中に一酸化炭素を 200 ppm 添加して、一酸化炭素の添加の前後における燃料電池の端子電圧の変化（純水素比： $V/V_0 \times 100 (\%)$ 、 V : 一酸化炭素添加時の端子電圧、 V_0 : 一酸化炭素を添加する前の端子電圧）を測定した。結果を表 1 にあわせて示す。更に、各試験試料の触媒層の酸素含有量と純水素比との関係を図 5 に示す。

【0083】

〔結果〕

表 1 及び図 5 から明らかなように、各実施例の試験試料（○）は酸素含有量が 4.4 質量%以下、各比較例の試験試料（●）は酸素含有量が 4.4 質量%を超えており、水素比は各実施例が $75 \sim 85 \%$ 程度であるのに対して、各比較例が $60 \sim 70 \%$ と程度と各実施例の試験試料を用いた燃料電池セルが 15% 程度高い値を示した。すなわち、触媒層を形成する Pt-Ru 合金の酸素含有量が 4 、

4 質量%程度をもって、耐CO被毒性に顕著な差が認められた。特に酸素含有量が4.2質量%以下であると確実に水素比の値が高い。

【0084】

各実施例と各比較例との差は触媒層を形成するPt-Ru合金の表面状態に依存するものと考えられる。それはXPSの測定結果からも推測できる。すなわち、図3から明らかなように、各比較例の試験試料のXPSスペクトル（点線）は、各実施例の試験試料のスペクトル（実線）との比較から分かるように、Ptの4f軌道に相当する78eV付近と、Ruの3d軌道に相当する282～283eV付近とに小さなピークをもち、表面の電子状態が各実施例の試験試料から変化していることが分かった。この表面の電子状態の変化はPt-Ru合金への酸素の結合により生じていると考えられる。

【0085】

これはTPD分析の結果（図4）が比較例の試験試料が実施例の試験試料と比較して、より多量の酸素の脱離が観測されていることから、比較例の試験試料が実施例の試験試料よりも多くの酸素が結合していることが推測できる。また、比較例の試験試料が実施例の試験試料よりも、より高い温度で酸素を脱離していることから、酸素の結合がより強固であることを示唆しており、比較例の試験試料の方がより酸素の影響を受けていると推測できる。

【0086】

なお、ON系元素分析により検出された酸素はPt-Ru合金の表面に結合していたと推測できる。それはXPS及びTRD分析の結果からも明らかである。

【0087】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の燃料電池用電極触媒は触媒層に含まれる酸素含有量を所定値以下に制御することにより、触媒の耐CO被毒性を向上することができた。また、本発明の燃料電池用電極触媒の製造方法は触媒層の酸素含有量を適正に制御して燃料電池用電極触媒を製造することで耐CO被毒性を向上することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 触媒層がもつ Pt-Ru 合金からなる微粒子の粒子径と、許容される酸素含有量の範囲との関係を示したグラフである。

【図 2】 実施例における試験試料の調製方法を示したフローチャートである。

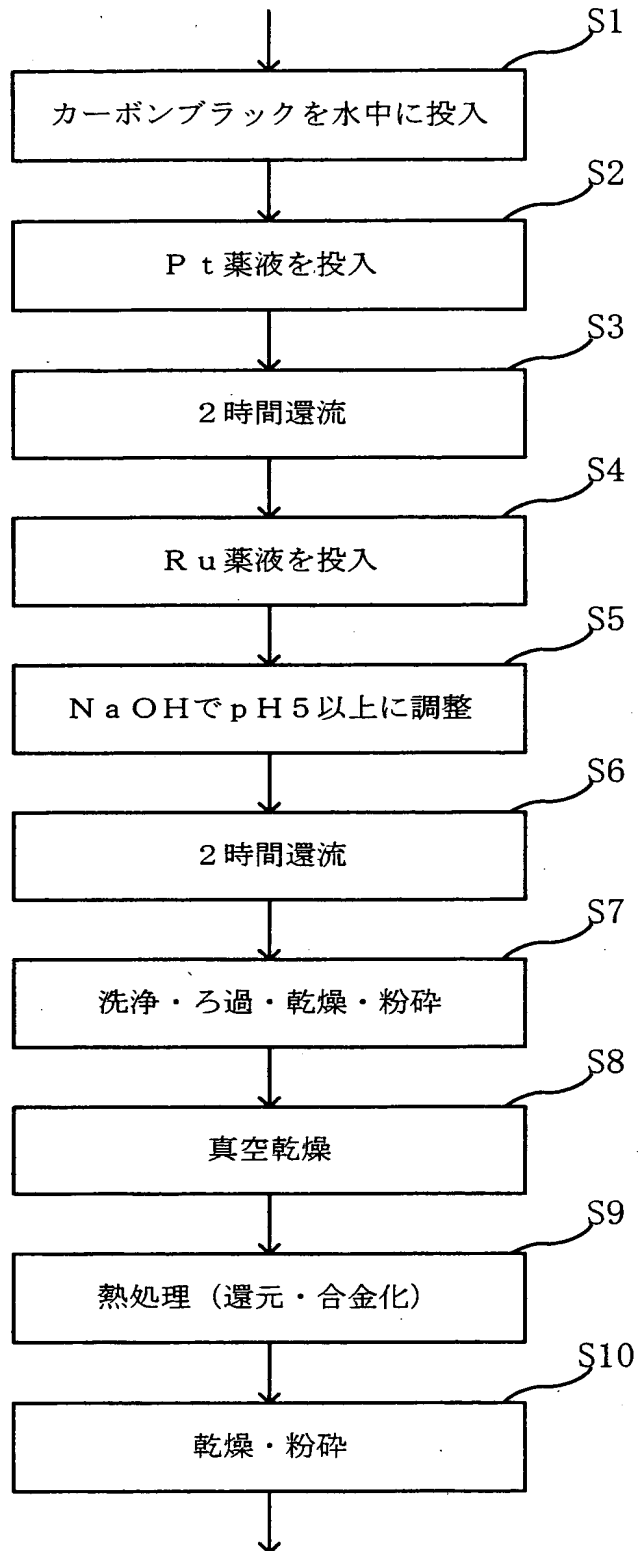
【図 3】 実施例における試験試料の XPS スペクトルである。

【図 4】 実施例 1 及び比較例 1 の TPD 分析結果を示した図である。

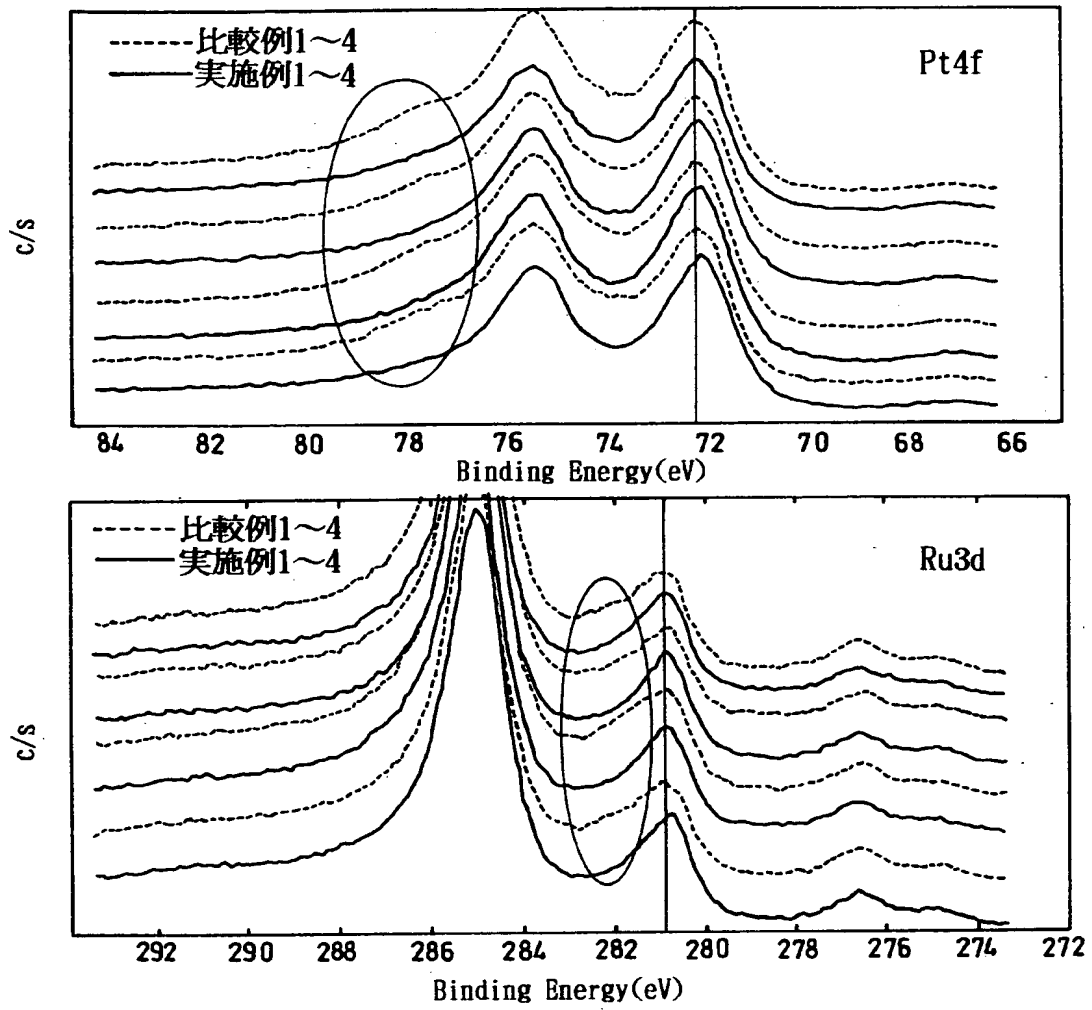
【図 5】 実施例における試験試料の触媒層の酸素含有量と純水素比との関係を示した図である。

【書類名】 図面

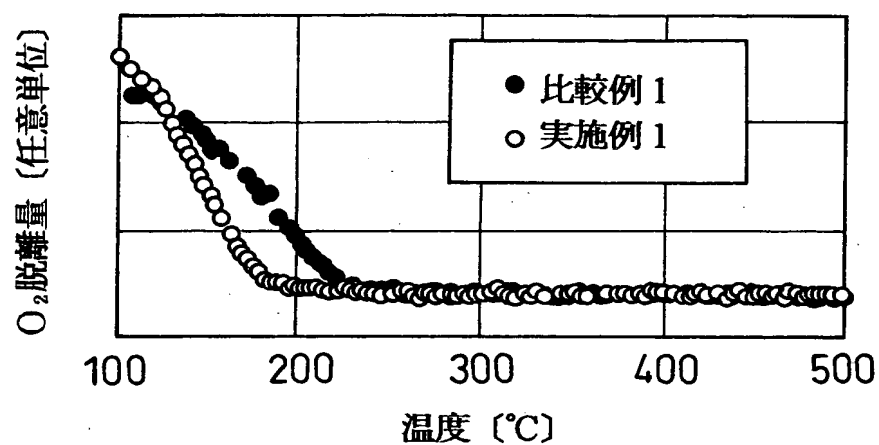
【図 1】



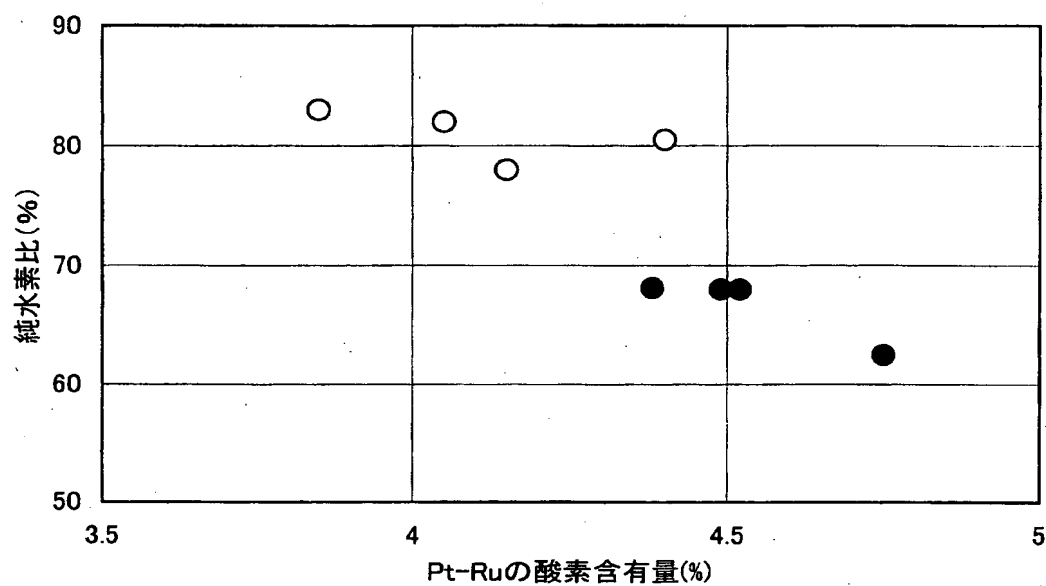
【図2】



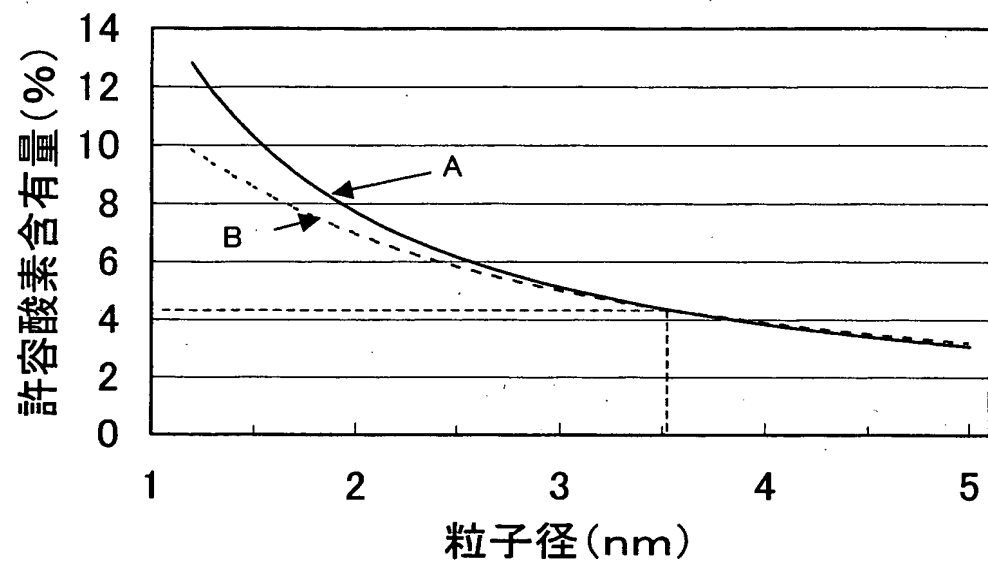
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】優れた耐CO被毒性を有する燃料電池用電極触媒を提供すること。

【解決手段】耐CO被毒性とPt-Ru合金中に含まれる酸素の量との関係に着目した。これはPt-Ru合金は酸素との親和性が高く、一度、酸化状態となると、PEFCの運転条件下では金属状態に還元することは困難なことが推測できるからである。Pt及びRuが酸化状態となると、その電子状態が変化して触媒の性質にも影響すると考えられる。そこで燃料電池用電極触媒中の酸素含有量が触媒活性に与える影響を検討した結果、酸素の含有量が4.4質量%以下であると耐CO被毒性が向上することを見出した。以上の知見に基づき、担体と、該担体に担持されたPt-Ru合金をもつ触媒層とを有する燃料電池用電極触媒であって、該触媒層は酸素含有量が4.4質量%以下であることを特徴とする燃料電池用電極触媒を発明した。

【選択図】 図4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏 名 トヨタ自動車株式会社